

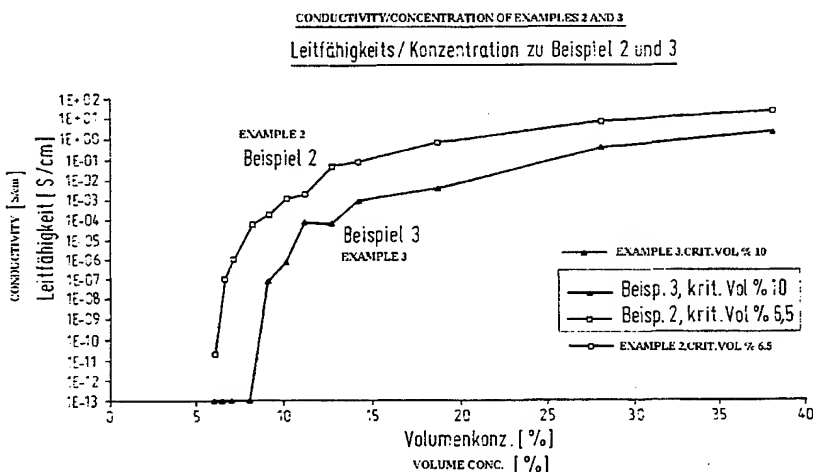
PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : H01B 1/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/27297 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. November 1994 (24.11.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01060 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. April 1994 (06.04.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 17 010.2 17. Mai 1993 (17.05.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ZIPPERLING KESSLER & CO. (GMBH & CO.) [DE/DE]; Kornkamp 50, D-22926 Ahrensburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WESSLING, Bernhard [DE/DE]; Wiesenweg 38, D-22941 Bargteheide (DE). MERKLE, Holger, Jr. [DE/DE]; Wulfsdorfer Weg 88, D-22926 Ahrensburg (DE). BLÄTTNER, Susanne [DE/DE]; Reinbeker Redder 202, D-21031 Hamburg (DE). (74) Anwalt: UEXKÜLL & STOLBERG; Beselerstrasse 4, D-22607 Hamburg (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: DISPERSIBLE, INTRINSICALLY CONDUCTIVE POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING IT

(54) Bezeichnung: DISPERGIERBARES INTRINSISCH LEITFÄHIGES POLYMER UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG



(57) Abstract

A dispersible, intrinsically conductive polymer with an electrical conductivity (measured in a 4-point measuring cell on a powder moulding) of 2.5×10^1 to 2.5×10^5 S/cm is obtained if a powdered, dispersible, intrinsically conductive polymer with an initial conductivity of 1 to 5 S/cm is reamed and/or dispersed in the presence of a non-polymeric polar material with the application of sufficient shearing force until the desired high electrical conductivity is attained.

(57) Zusammenfassung

Ein dispergierbares, intrinsisch leitfähiges Polymer mit einer elektrischen Leitfähigkeit (gemessen in einer 4-Punkt-Meßzelle an einem Pulverpreßling) von $2,5 \times 10^1$ bis $2,5 \times 10^5$ S/cm wird erhalten, wenn ein dispergierbares, intrinsisch leitfähiges Polymer in Pulverform mit einer Ausgangsleitfähigkeit von 1 bis 5 S/cm in Gegenwart eines nicht-polymeren polaren Stoffes unter Anwendung ausreichender Scherkräfte so lange aufgerieben und/oder dispergiert wird, bis die gewünschte erhöhte elektrische Leitfähigkeit erreicht ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Dispergierbares intrinsisch leitfähiges Polymer
und Verfahren zu dessen Herstellung

Stand der Technik

Aus der DE-A-37 29 566 sind intrinsisch leitfähige Polymere, insbesondere für die technische Anwendung bedeutsame dispergierbare, intrinsisch leitfähige Polymere in Pulverform bekannt. Die in dieser Offenlegungsschrift enthaltenen Definitionen bzw. Begriffsbestimmungen finden auch nachfolgend Anwendung und werden daher in die Offenbarung mit einbezogen.

Die bisher bekannten intrinsisch leitfähigen Polymeren und ebenso ihre dispergierbaren Formen weisen in der Regel sowohl in Pulverform als auch in Form freitragender Filme oder nicht-selbsttragender Beschichtungen Leitfähigkeiten zwischen etwa 1 und 5 S/cm auf. Wie aus der Veröffentlichung von L. Shacklette et al., Proc. 49th SPE Am. Tech. Conf. 1991, 665 ("EMI-Abschirmung") bekannt ist, kann man

- 2 -

mit diesen Leitfähigkeiten bei einer Schichtdicke von 3 mm eine Schirmdämpfung von 40 db erreichen, die für viele technische Anwendungen eine Minimal-Anforderung darstellt. Aufgrund der bisher im technischen Maßstab, aber zumeist auch im Labormaßstab nicht überschreitbaren Leitfähigkeit von 1 bis 5 S/cm (also ca. $2,5 \times 10^0$ S/cm), sowohl bei Verwendung als als reine Polymere wie auch bei einer Dispersion in einem Polymerblend, und den damit zusammenhängenden erforderlichen Schichtdicken von 3 mm, sind technische Anwendungen naturgemäß beschränkt.

Es besteht deshalb ein Bedarf - nicht nur für Anwendungen in der EMI-Abschirmung -, die Leitfähigkeit von intrinsisch leitfähigen Polymeren zu erhöhen. Insbesondere besteht ein Bedarf, die Leitfähigkeit von dispergierbaren leitfähigen Polymeren, vorzugsweise von Polyanilin, zu erhöhen, um auch die für technische Anwendungen wichtigen Dispersionen (in thermoplastischen oder nicht-thermoplastischen Polymeren, in Lacken oder Lösungsmitteln) mit höherer Leitfähigkeit auszustatten.

In der Wissenschaft sind in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen unternommen worden, höhere Leitfähigkeiten zu erzielen. Hierbei sind bisher folgende Verfahren im Labormaßstab zur Anwendung gelangt:

1. Polymerisation von Polyacetylen in viskosen unpolaren Medien, anschließendes Verstrecken und daran anschließende Dotierung mit Jod (Naarmann und Theophilou, Synthet. Met.) 22, 1 (1987). Hierbei sind Leitfähigkeiten von einigen 10^4 S/cm erzielt worden. Das Verfahren weist den Nachteil auf, daß es schwer durchzuführen und schwer zu reproduzieren ist und zu einem leitfähigen Polymer führt, das nicht luft- und oxidationsstabil sowie nicht weiterverarbeitbar ist.

- 3 -

2. Polypyrrol kann gelegentlich unter speziellen elektrochemischen Bedingungen zu Folien polymerisiert werden, die eine Leitfähigkeit von einigen 10^2 S/cm aufweisen. Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß lediglich freitragende Filme erzeugt werden können, die nicht weiterverarbeitbar sind und bei höheren Temperaturen ebenfalls nicht genügend stabil sind.
3. Neuerdings sind bei Polyanilin höhere Leitfähigkeiten berichtet worden, so zuerst von Y. Cao et al. in Synthet. Met. 48, 91 (1992) und A. Heeger et al. in "Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals", Göteborg 1992 (Synthet. Met. 55-57 (1993), im Druck). Bei diesem Verfahren synthetisiert man mit HCl protoniertes ("dotiertes") Polyanilin, neutralisiert zum Emeraldin und protoniert wieder mit einer anderen Säure, vorzugsweise Camphersulfonsäure, in Gegenwart von z.B. m-Kresol. Dabei entstehen nicht-dispergierbare freitragende Filme, die eine Leitfähigkeit von ca. $1,5 \times 10^2$ S/cm aufweisen. Neben der Nicht-Dispergierbarkeit und dem großen Aufwand des Verfahrens ist ein weiterer Nachteil darin zu sehen, daß ein Teil des m-Kresols in der leitfähigen, filmförmigen Zusammensetzung verbleibt, und daß sich sowohl beim Verfahren als auch im späteren Gebrauch toxikologische Probleme ergeben. Das Prinzip des Verfahrens besteht nach Angaben der Autoren sowie nach Interpretationen anderer Wissenschaftler (u.a. A. McDiarmid) darin, daß Camphersulfonsäure eine Löslichkeit von Polyanilin induziert ("Camphersulfonic acid induced solubility of PANi") und m-Kresol als Sekundär-Dotierungsmittel ("secondary dopant") agiert. Untersuchungen von A. Heeger und A. McDiarmid haben ergeben, daß durch das Verfahren die Kristallinität des Polyanilins erhöht wird.

- 4 -

4. N. Theophilou et al., Solid State Sci 91 (Kuzmany et al.ed.), 29 (1989) haben in früherer Zeit auch bereits über höhere Leitfähigkeiten von ca. 10^2 S/cm berichtet, wenn neutrale Polyanilinfilme (Filme des Emeraldin) verstreckt und anschließend dotiert wurden. Auf diesem Gebiet sind jedoch keine breiten Arbeiten durchgeführt worden.

Der Nachteil der bisher bekannten Verfahren besteht also zusammenfassend darin, daß komplizierte, mehrschrittige Verfahren, und/oder ein nachträgliches Dotieren erforderlich sind, und daß andere grundsätzliche Nachteile bestehen, vor allem die Tatsache, daß die entstehenden Produkte nicht mehr weiterverarbeitbar bzw. dispergierbar sind. Es besteht also ein Bedarf, ein dispergierbares, intrinsisch leitfähiges Polymer, vorzugsweise ein dispergierbares Polyanilin, in einer für die weitere Verarbeitung geeigneten Pulverform zu schaffen, das eine um mindestens eine Größenordnung höhere Leitfähigkeit als die bisher vorliegenden dispergierbaren Polyanilintypen mit etwa $2,5 \times 10^0$ S/cm aufweist.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein dispergierbares, elektrisch leitfähiges Polymer, vorzugsweise Polyanilin, in Pulverform, das eine Leitfähigkeit von $2,5 \times 10^1$ bis $2,5 \times 10^5$ S/cm aufweist, bereitzustellen.

Die Erfindung

Die Erfindung besteht darin, ein nach den Vorschriften des Patent DE-A-37 29 566 hergestelltes dispergierbares, intrinsisch leitfähiges Polymer, vorzugsweise Polyanilin, nach Polymerisation und Aufarbeitung - wobei es nicht wesentlich ist, ob das erhaltene Polymer bereits vollständig trocken ist oder nicht - in einem zweiten Schritt in

- 5 -

Gegenwart eines nicht-polymeren polaren Stoffes zu dispergieren. Dabei hat der polare Stoff (der auch als "Dispersionshilfsstoff" bezeichnet werden könnte) folgende Eigenschaften:

5

- ▶ er hat eine Oberflächenspannung von mehr als 30 dyn/cm,
- ▶ er ist nicht elektrisch leitfähig (d.h. er weist eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 10^{-6} S/cm auf),

10

- ▶ er kann flüssig oder fest sein,
- ▶ er wirkt gegenüber dem eingesetzten leitfähigen Polymer inert, d.h. geht keine nennenswerten chemischen Reaktionen mit ihm ein; vor allem sind oxidative oder reduktive sowie Säure-Base-Reaktionen nicht erwünscht,

15

- ▶ er ist unter gewöhnlichen Bedingungen nicht unbedingt ein Dispersionshilfsmittel.

Beispiele für solche polaren Stoffe sind

20

- a) Festkörper: Bariumsulfat; Titandioxid, insbesondere ultrafeines Titandioxid mit einer Korngröße von weniger als 300 nm; organische Pigmente wie Pigment Gelb 18;

25

- b) inerte Lösungsmittel: Wasser, DMF, DMSO, γ -Butyrolacton, NMP und andere Pyrrolidon-Derivate, Dioxan, THF.

wobei diese Aufzählung beispielhaft und keineswegs limitierend ist.

30

Es ist erfindungswesentlich, daß die eingesetzten Stoffe zusammen mit dem Polyanilin oder anderen dispergierbaren, intrinsisch leitfähigen Polymeren unter Anwendung ausreichender Scherkräfte so lange aufgerieben und/oder dispergiert wird, bis die gewünschte erhöhte elektrische Leitfähigkeit erreicht ist, wobei diese Dispersion in Pulverform in Form einer stich- oder pumpfähigen Breiform oder

35

in Form einer fließfähigen Suspension erfolgt. Die Disper-
sion kann in Schnellmischern (z.B. sog. Fluid-Mischern)
oder unter Ultraschall während mindestens 3 Minuten erfol-
gen. In Kugelmøhlen, auf Dreiwalzen-Støhlen oder in ande-
5 ren Aggregaten hoher Scherkraft wird eine lãngere Behand-
lungszeit, z.B. von mindestens 6 Stunden benøtigt. Die
gleichzeitige Anwendung eines elektrischen Feldes, ins-
besondere eines elektrischen Wechselfeldes mit Frequenzen
zwischen 10 kHz und 10 GHz, kann von Vorteil sein; in
10 diesem Fall werden meist mehr als 24 Stunden benøtigt.

Der polare, nicht-leitfãhige und gegenøber dem intrinsisch
leitfãhigen Polymer inerte Stoff wird in einer solchen
Menge zugesetzt, daß sich zwischen dem leitfãhigen Poly-
15 merpulver und dem polaren Stoff ein Gewichts-Verhãltnis
zwischen 2:1 und 1:10 ergibt.

Nach der Dispersion des intrinsisch leitfãhigen Polymeren
in Gegenwart des polaren, nicht leitfãhigen, inerten
20 Stoffes kann man z.B. unmittelbar einen Pulver-Preßling
herstellen (z.B. in einer Preßeinrichtung, wie sie fũr die
Herstellung von KBr-Preßlingen fũr die Infrarot-Spektro-
skopie verwendet wird). Wenn der zweite Zusatzstoff in
einer Menge von zwischen 50 und 200 Teilen auf 100 Teile
25 des leitfãhigen Polymeren zugesetzt worden ist, kann man
direkt einen Pulver-Preßling erzeugen. Dieser weist be-
reits Leitfãhigkeiten von mehr als $2,5 \times 10^1$ S/cm auf. Man
kann aber auch den polaren Zusatzstoff durch geeignete
Techniken wie z.B. Løsen oder Extrahieren entfernen und
30 das erhaltene leitfãhige Polymer, das nach wie vor ein
dispergierbares Pulver ist, trocknen, und anschließend
einen Preßling herstellen. Auch dieser zeigt eine Leit-
fãhigkeit von mindestens $2,5 \times 10^1$ S/cm. Leitfãhigkeiten
zwischen $2,5 \times 10^1$ S/cm und $2,5 \times 10^2$ S/cm sind regelmãßig
35 und reproduzierbar zu erzielen, insbesondere wenn das
kommerziell unter dem Handelsnamen VERSICON® (Allied Sig-

- 7 -

nal Inc., Morristown) erhältliche Polyanilin, das nach den Vorschriften der DE-B-37 29 566 hergestellt ist, verwendet wurde. Leitfähigkeiten oberhalb einiger 10^2 bis zu $2,5 \times 10^5$ S/cm sind ebenfalls möglich.

5

Das Entfernen des zugesetzten polaren, inerten und nicht-leitfähigen Stoffes ist jedoch nicht erforderlich, solange die weitere Verarbeitung und die Anwendung des leitfähigen Polymeren nicht durch die Anwesenheit des zugesetzten Stoffes gestört wird. Die Leitfähigkeit des Polymerpulvers wird durch die Anwesenheit des polaren Dispersionshilfsstoffes nicht beeinträchtigt.

10

Die erhaltenen dispergierbaren Pulver intrinsisch leitfähiger Polymerer, insbesondere die erfindungsgemäß erhältlichen dispergierbaren Polyanilin-Pulver, sind nach den bereits früher beschriebenen Verfahren dispergierbar bzw. weiter verarbeitbar und führen überraschenderweise auch in polymerhaltigen Dispersionen (Polymerblends oder Lacken) zu extrem hohen Leitfähigkeiten. So sind z.B. bei Polyanilin-Konzentrationen zwischen 25% und 40% Leitfähigkeiten von deutlich mehr als $2,5 \times 10^1$ S/cm beobachtet worden und möglich, auch nach weiterer thermoplastischer oder lackierender Verarbeitung. Die erfindungsgemäßen dispergierbaren Polyanilinpulver eignen sich also nach dem Dispersionsverfahren uneingeschränkt zur weiteren Verarbeitung, sowohl in reiner Form als auch in Form von Polymerblends, Lacken usw.

20

25

30

35

Eine Deutung für die hohe Leitfähigkeit des neuartigen intrinsisch leitfähigen Polymerpulvers oder eine Erklärung für den überraschenden Erfolg des Verfahrens kann noch nicht gegeben werden. Während die im Stand der Technik beschriebenen bisher bekannten Verfahren darauf beruhen, daß die Ketten der leitfähigen Polymeren umorientiert und vorzugsweise verstreckt werden, greift das hier beschrie-

bene Verfahren nicht bei den Ketten, sondern bei den Primärteilchen der leitfähigen Polymeren an. Es ist denkbar, daß isolierende Schmutzschichten auf der Oberfläche der Primärteilchen der leitfähigen Polymeren "weggerieben" werden, wobei sich dies allerdings aufgrund der geringen Mengen einer analytischen Beurteilung entzieht. Ebenso ist denkbar, daß im Verlauf des Dispersionsprozesses die Primärteilchen eine andersartige Orientierung zueinander gewinnen, während die Anordnung der Ketten in den Primärteilchen aufgrund der angewendeten Verfahrensbedingungen keine Veränderung erleiden kann.

Wenn man nach Nimtz et al. (Synthet. Met. 45, 197 (1991)) leitfähige Polymere als ultrafeine und quantenmechanisch in der Leitfähigkeit begrenzte Metallteilchen ansieht, könnte eine andersartige Orientierung der Teilchen zueinander die Korrelationslänge der Elektronenwellen verlängern und somit eine höhere Leitfähigkeit verursachen. Dies alles sind jedoch zum derzeitigen Zeitpunkt Spekulationen, mit denen lediglich unterstrichen werden soll, daß aus dem bisher vorliegenden Wissensstand keinerlei Hinweise darauf abzuleiten waren, daß das hier beschriebene Dispersionsverfahren zu einer bislang nicht beobachteten Erhöhung der Leitfähigkeit für dispergierbare Pulver intrinsisch leitfähiger Polymerer führen würde.

Der entscheidende Vorteil des neuen Verfahrens ist darin zu sehen, daß ein allgemein anwendbares Verfahren für dispergierbare Pulver leitfähiger Polymerer, vorzugsweise Polyanilin, geschaffen wurde, das wiederum einen für weitere Verarbeitungsverfahren geeigneten dispergierbaren pulverförmigen Rohstoff zur Verfügung stellt.

Zur Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen.

Beispiel 1

Polyanilin (VERSICON[®], Handelsprodukt der Allied Signal Inc., Morristown) wurde als trockenes Pulver mit den in der nachfolgenden Tabelle verwendeten Stoffen in dem jeweils angegebenen Verhältnis in einem Laborschnellmischer 3 Minuten lang intensiv dispergiert. Anschließend wurde in einer Presse, mit der man KBr für Infrarot-Spektren zu transparenten Pillen (Durchmesser 13 mm) preßt, bei einem Druck von 10 t mindestens 30 Sekunden lang so gepreßt, daß man einen festen Preßling entnehmen konnte. Dieser wurde in einer 4-Punkt-Meßzelle auf seine Leitfähigkeit hin geprüft. Dabei wurden die in der Tabelle angegebenen Leitfähigkeitswerte ermittelt.

Tabelle 1

Nr.	Inert-Zusatzstoff	Verhältnis PAni: Zusatzstoff	Leitfähigkeit S/cm
1.1 (Vergleichsversuch)	Polyanilin Pulver (VERSICON [®])	-	$5 \cdot 10^0$
1.2	Butyrolacton	1 : 0,5	$3 \cdot 10^1$
1.3	Butyrolacton	1 : 1	$4 \cdot 10^1$
1.4	Butyrolacton	1 : 2	$6,5 \cdot 10^1$
1.5	Paliotolgelb K0961	3 : 1	$2,5 \cdot 10^1$
1.6	n-Methyl-2-pyrrolidon	3 : 1	$3 \cdot 10^1$

Beispiel 2

Das bei den Versuchen aus Beispiel 1.3 enthaltene Pulver wurde in unterschiedlichen Konzentrationen in einem Labor-knetter mit PETG 6763 (einem Polyethylenterephthalat-Copolymer der Fa. Eastman Kodak) in der Schmelze bei ca. 190°C

- 10 -

dispergiert. Das resultierende Polymerblend wurde zu Platten gepreßt, abgekühlt und in einer 4-Punkt-Meßzelle auf seine Leitfähigkeit geprüft. Dabei erhielt man eine kritische Volumenkonzentration von zwischen 6 und 8 Vol.-%
5 (siehe Figur 1).

Beispiel 3 (Vergleichsversuch)

10 VERSICON[®]-Pulver, das nicht gemäß Beispiel 1 nachdispergiert wurde, wurde in der gleichen Presse zu einer Pille gepreßt. Hierbei ergab sich eine Leitfähigkeit von 3 S/cm. Aus dem gleichen Pulver wurde eine weitere Probe entnommen und entsprechend Beispiel 2 in PETG 6763 in der Schmelze
15 dispergiert. Dabei ergab sich eine kritische Volumenkonzentration von 10 % (siehe Figur 1).

Beispiel 4

20 Das Produkt von Versuch Nr. 1.3 wurde in PMMA Degalan LP 64/12 in einer Konzentration von 30 % in der Schmelze bei ca. 180°C eingemischt. Dabei ergab sich eine Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^1$ S/cm.

Beispiel 5

30 Die folgenden Versuche wurden unter Ultraschall durchgeführt, wobei

‣ im Falle einer Suspension ein Reagenzglas in ein Ultraschallbad getaucht und intensiv von außen ultraschallt wurde,

35 ‣ im Falle einer trockenen pulverförmigen oder breiförmigen

- 11 -

migen Mischung eine Sonotrode (wie in EP-B-168 620 beschrieben) direkt in die Mischung eingetaucht wurde. Dabei ergaben sich folgende Leitfähigkeitswerte bei Preßlingen, die wie in Beispiel 1 hergestellt worden sind.

Tabelle 2

Nr.	Inert-Zusatzstoff	Verhältnis PAni:Zusatzstoff	Leitfähigkeit S/cm
5.1 (Vergleichsversuch)	Polyanilin Pulver (VERSICON®)	-	5
5.2	Butyrolacton	1 : 1	$4 \cdot 10^1$
5.3	Butyrolacton	1 : 5	$1 \cdot 10^2$

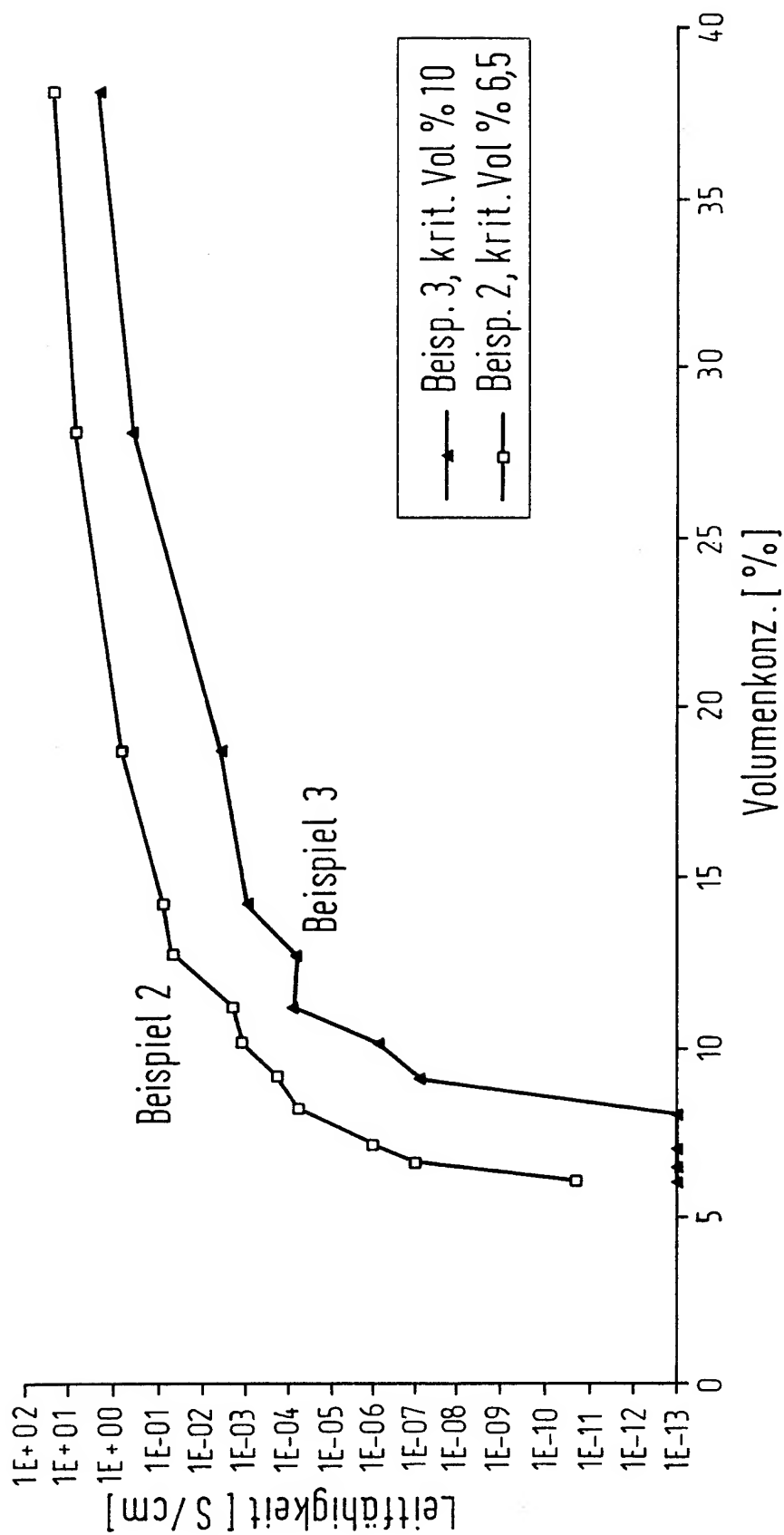
Patentansprüche

- 5 1. Dispergierbares, intrinsisch leitfähiges Polymer, dadurch gekennzeichnet, daß es eine elektrische Leitfähigkeit (gemessen in einer 4-Punkt-Meßzelle an einem Pulverpreßling) von $2,5 \times 10^1$ bis $2,5 \times 10^3$ S/cm aufweist.
- 10 2. Dispergierbares, intrinsisch leitfähiges Polymerpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pulver vorliegt.
- 15 3. Intrinsisch leitfähiges Polymer nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Polyanilin ist.
- 20 4. Verfahren zur Herstellung von intrinsisch leitfähigen Polymeren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein dispergierbares, intrinsisch leitfähiges Polymer in Pulverform mit einer Ausgangsleitfähigkeit von 1 bis 5 S/cm in Gegenwart eines nicht-polymeren polaren Stoffes unter Anwendung ausreichender Scherkräfte so lange aufgerieben und/oder
- 25 dispergiert wird, bis die gewünschte erhöhte elektrische Leitfähigkeit erreicht ist.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der polare Stoff eine Oberflächenspannung von >30 dyn/cm aufweist.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das intrinsisch leitfähige Polymer mit dem polaren Stoff in einem Gewichts-Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 10 vorliegt und anschließend dispergiert wird.

- 13 -

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Dispersionsvorgang der polare Stoff durch selektives Lösen oder Extrahieren entfernt wird.
5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergieren in einem Schnellmischer durchgeführt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergieren in einer Kugelmühle durchgeführt wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergieren unter Ultraschall durchgeführt wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergieren in Gegenwart eines elektrischen Feldes durchgeführt wird.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergieren in Gegenwart eines elektrischen Wechselfeldes mit einer Frequenz zwischen 10 kHz und 10 GHz durchgeführt wird.

Figur 1
Leitfähigkeits / Konzentration zu Beispiel 2 und 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 94/01060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 497 514 (AMERICHEM) 5 August 1992 see the whole document ---	1,3
A	WO,A,89 02155 (ZIPPERLING) 9 March 1989 cited in the application see claims 1-26 -----	1-3



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 1994

Date of mailing of the international search report

22. 07. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/EP 94/01060

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0497514	05-08-92	US-A- 5217649 CA-A- 2059945 JP-A- 4318069	08-06-93 01-08-92 09-11-92
WO-A-8902155	09-03-89	DE-A- 3729566 CA-A- 1321042 EP-A- 0329768 JP-T- 2500918	16-03-89 03-08-93 30-08-89 29-03-90

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 H01B1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 497 514 (AMERICHEM) 5. August 1992 siehe das ganze Dokument ---	1,3
A	WO,A,89 02155 (ZIPPERLING) 9. März 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-26 -----	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juli 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22. 07. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Drouot, M-C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01060

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0497514	05-08-92	US-A-	5217649	08-06-93
		CA-A-	2059945	01-08-92
		JP-A-	4318069	09-11-92

WO-A-8902155	09-03-89	DE-A-	3729566	16-03-89
		CA-A-	1321042	03-08-93
		EP-A-	0329768	30-08-89
		JP-T-	2500918	29-03-90
